

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410024

研究課題名(和文) タンデムトラップを用いる液滴からの多成分単一粒子触媒の合成と反応性評価

研究課題名(英文) Synthesis and evaluation of single-particle catalyst produced from liquid droplets by use of tandem-trap apparatus

研究代表者

河野 淳也 (Kohno, Jun-ya)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：90557753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：安価で入手の容易な物質を組み合わせることで高性能触媒を作り出すことを目的として、酸化担持触媒の合成と反応性評価を単一微粒子の状態で行うことのできる装置を開発した。タンデムイオントラップ装置を開発し、混合トラップで液滴混合によって単一粒子触媒を合成し、反応トラップに搬送した後に反応気体下の加熱と温度測定を行った。ラマンスペクトルから、触媒微粒子の生成を確認し、サーモグラフィーカメラの測定により温度測定を行うことができた。

研究成果の概要(英文)：Materials work in multi-component forms. A wide range of compositions must be tested to obtain the optimum composition for a specific application. We propose optimization using a series of small levitated single particles synthesized from droplets with ingredients inside. This method enables the rapid examination of the properties of particles with a wide variety of compositions. The particle composition can be controlled by merging a predetermined number of droplets containing the component materials as a solute. We aim to optimize catalytic activity of multicomponent particles which catalyze gas-phase reactions. We developed a reactivity-evaluation system of a single particle levitated in an electrodynamic trap, and measured a CO-oxidation reaction catalyzed by a single-particle catalyst of gold-supported titanium dioxide (Au/TiO<sub>2</sub>). The reactivity of the catalyst is observed from temperature rise by the heat of reaction measured by the black-body radiation.

研究分野：物理化学

キーワード：単一粒子触媒 イオントラップ 液滴 サーモグラフィー ラマン分光法

## 1. 研究開始当初の背景

元素資源の枯渇に対応するための代替資源の探求が喫緊の課題となっている。本研究は、気相クラスター実験技術を用い、多成分からなる触媒の性能をハイスループットに測定する新しい技術を開発し、安価で入手の容易な物質から、希少元素を用いた現行の触媒と同等以上の性能を持つ触媒を作り出すことを目的とする。バルクでは全く触媒活性のない金が、ナノ粒子であれば高い反応性を持つという発見[1]は、クラスター科学分野の研究者も強く触媒に興味を持つきっかけとなった。その理由は、微粒子がバルクと全く異なる性質を持つ系が、原子数による物質の物性の变化を議論するクラスター科学における格好の研究材料だからである。今日では、質量分析の方法を利用して、数種類の金属元素からなり、構成原子の個数を厳密に制御した気相金属クラスターの触媒活性が議論されている。[2,3] しかし、気相クラスターは実用触媒とはまったく異なる化学形態であるため、実用触媒の評価法としては疑問が残る。

本研究では、液滴原料から粉末触媒の1粒を精密に合成し、その反応性を直接測定することによって、測定のスループットを飛躍的に高める。触媒の活性測定の代表的方法においては、粉末触媒を用い、反応生成物収量の時間変化から触媒特性を評価する。しかし、この方法は触媒調製と評価に多くの時間がかかる。多成分系において、その量と反応性の関係を迅速に知るためには、ハイスループットの反応性解析法が必要となる。多成分系のハイスループット測定の先行研究としては、基板に展開した触媒の面分析の例がある。この研究では、担体成分からなる基板の上に組成の異なる金属を並べ、反応による温度上昇を反応性の指標として測定する。[4] この手法によれば、多数の多成分触媒の反応性を同時に測定することが可能ではあるが、基板を用いているために実際に用いられる触媒と表面構造が異なるという欠点がある。本研究では、実用粉末触媒の1粒を気相中に合成し、その反応性を評価することによって、ハイスループットの実用触媒評価を実現する。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、安価で入手の容易な物質を組み合わせることで高性能触媒を作り出すことである。このため、多成分の金属を含む酸化物担持触媒の単一粒子の合成と反応性評価を、触媒組成を変化させながら行う。具体的には、混合トラップ、反応トラップからなるタンデムイオントラップ装置を開発し、混合トラップで液滴混合によって単一粒子触媒を合成し、反応トラップに搬送した後に反応気体下の加熱と温度測定を行う。

## 3. 研究の方法

本研究では、混合トラップと反応トラップの2つが接合したタンデムトラップ装置を開発する。混合トラップの中で複数の液滴を混合し、多成分の金属を含む酸化物担持触媒の単一粒子合成を行う。それを反応トラップへと搬送し、触媒の反応性を測定する。反応性は、反応熱による温度上昇を用いて単一粒子のまま評価する。

実験の概念図を図1に示す。混合トラップに複数の液滴を供給し、多成分の粒子を合成する。合成した粒子は、パルス電圧により反応トラップへと搬送する。反応トラップ内で粒子にCO<sub>2</sub>レーザーを数ミリ秒照射し、高温になった粒子の冷却過程をサーモグラフィにより観測する。反応性の高い触媒微粒子は冷却が遅くなるはずである。

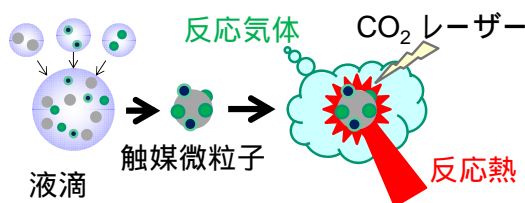


図1 実験の概念図

## 4. 研究成果

平成26年度は、液滴混合トラップの設計・製作及びトラップ微粒子の加熱、冷却過程における温度の観測を行った。液滴混合トラップの設計・製作では、4つの液滴ノズルを配置することのできる4重極トラップを設計・製作した。トラップは厚さ12mmの円盤型電極(リング電極)とその両側面を挟むエンドキャップ電極により構成した。リング電極に4つの液滴ノズルを配置し、トラップ内部に微粒子構成成分の溶液を送り込めるようにした。(図2)液滴混合トラップに2つの液滴ノズルを配置し、それぞれから生成する液滴を衝突により混合し、トラップした。2つの液滴にそれぞれ正、負の電荷を付与した。その際、片方の電荷を多くし、液滴衝突による電荷中和の後でも電荷が残るようにした。リング電極の電圧をパルス状に変化させ、タイミングを制御して液滴を生成させ、2つの液滴に異なる極性の電荷を付与した。

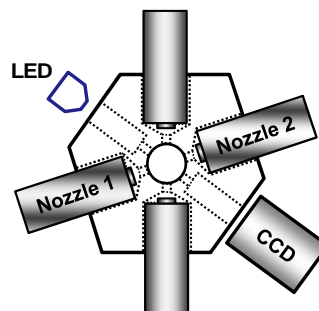


図2 液滴混合トラップ

トラップ微粒子の加熱，冷却過程における温度観測では，反応トラップを用いてKCl 微粒子をトラップし，CO<sub>2</sub>レーザーによる加熱を行った。レーザー照射を瞬間的に打ち切り，サーモグラフィーカメラで放射を観測することによって粒子の温度を測定した。(図3)サーモグラフィーカメラのシャッタータイミングに対する放射画像の変化を図4に示す。図4から，シャッタータイミングを遅らせて温度測定を行うことにより，CO<sub>2</sub>レーザー照射後の冷却過程を観測することができた。

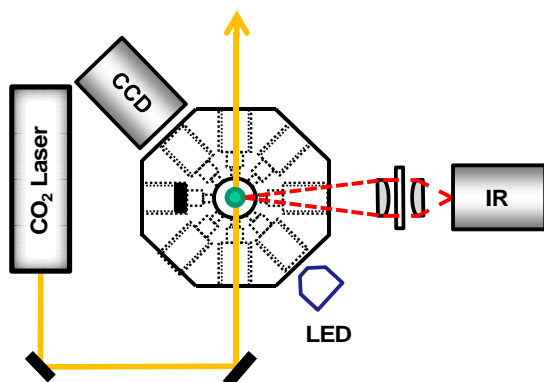


図3 CO<sub>2</sub>レーザー照射によるトラップ粒子の加熱と温度測定

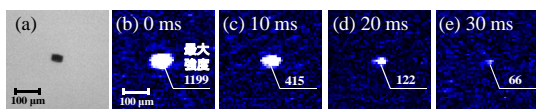


図4 トラップ粒子のCCD画像(a)およびサーモグラフィー画像のシャッタータイミング依存性(b-e)

平成27年度は，液滴混合トラップと反応トラップの接合と粒子のトラップ間搬送，およびラマン分光法の適用による液滴混合の確認を行った。(図5)液滴混合トラップに粒子をトラップし，エンドキャップ電極に3 kVの高電圧パルスを印可することによって反応トラップへ搬送した。このとき，高電圧パルスの印可時間が50 ms以上必要であることがわかった。高電圧パルスについては，高電圧アンプを購入して自作した電源によって発生させた。トラップした液滴および微粒子はCCDカメラによる顕微観測を行っているが，液滴が混合したかどうかは画像観測のみでは判断できない。そのため，トラップ粒子の電荷測定とラマンスペクトル測定を行った。トラップ粒子の電荷測定では，エンドキャップ電極間に直流の電圧を印可し，トラップ粒子の変位から電荷量を見積もった。混合前の液滴の電荷を合わせた電荷が混合後の液滴から観測されたため，液滴の混合が確認できた。一方，より直接的な確認として，混合液滴から生成した粒子のラマンスペクトルの測定を行った。(図6)硫酸ナトリウム水溶液と炭酸ナトリウム水溶液の液滴から

生成した粒子をトラップし，ラマンスペクトルを観測した。混合前の液滴から生成した粒子からはそれぞれ硫酸イオンおよび炭酸イオンの信号が得られ，混合液滴から生成した粒子からはその双方が観測された。このことから，液滴の混合が進行していることが確認できた。(図7)

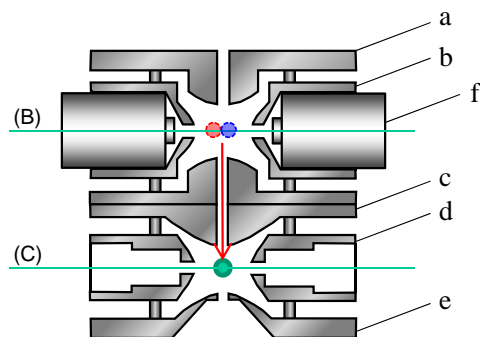


図5 液滴混合トラップと反応トラップの接合

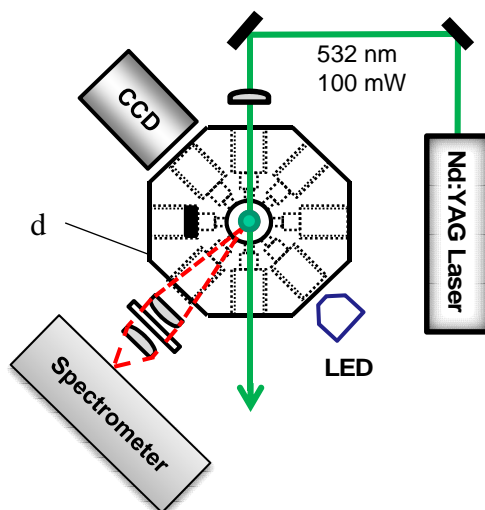


図6 粒子同定のためのラマンスペクトル観測装置

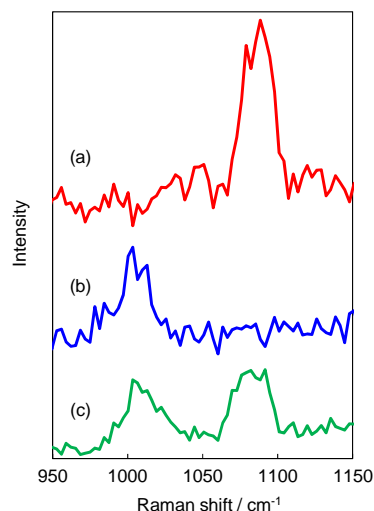


図7 トラップ粒子のラマンスペクトル

平成 28 年度は、反応トラップ内での  $\text{CO}_2$  レーザー加熱焼成による粒子合成、塩化金酸・塩化チタン水溶液からの金担持触媒単一粒子の合成、単一粒子触媒による  $\text{CO}$  酸化反応のサーモグラフィカメラによる観測を行った。反応トラップ内でのレーザー加熱焼成による粒子合成は、粒子のラマンスペクトルを観測することによって確認した。確認のため、炭酸水素カリウムからの炭酸カリウムの合成を行った。その結果、焼成の進行をラマンスペクトルの変化として観測できた。(図 8) この技術を応用し、金担持触媒の単一粒子を合成した。塩化金酸、4 塩化チタンの混合水溶液を液滴としてトラップした。この液滴に  $\text{CO}_2$  レーザーを照射し、金担持触媒単一粒子を合成した。ラマンスペクトルは 4 塩化チタンのブロードなスペクトルから 4 つの鋭いピークをもつ酸化チタンのスペクトルへと変化し、酸化チタンの生成を確認した。(図 9) また、金担持酸化チタン微粒子の生成は、生成微粒子を回収して走査型電子顕微鏡で観察することで確認できた。(図 10) 反応トラップに  $\text{CO}$  と  $\text{O}_2$  の混合気体または窒素を導入し、触媒微粒子への  $\text{CO}_2$  レーザー照射による温度変化をサーモグラフィカメラにより観測した。その結果、 $\text{CO}$  と  $\text{O}_2$  の混合気体の中では窒素下よりも高温になっていた。(図 11) これは、 $\text{CO}$  の酸化反応による反応熱によって触媒微粒子が加熱されたことによると考えられる。

本研究により、静電トラップを利用して単一粒子触媒を合成し、その反応性を短時間に観測する技術が完成した。この技術によって触媒開発のリードタイムの減少が期待できる。

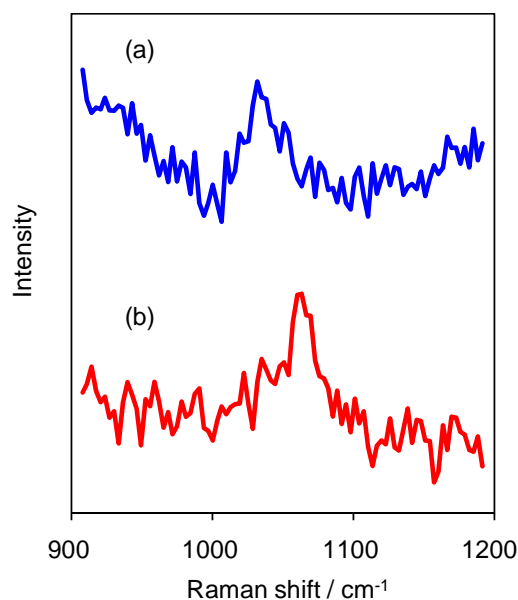


図 8 トラップした炭酸水素カリウム微粒子(a)およびそこに  $\text{CO}_2$  レーザーを照射して生成した炭酸カリウム微粒子(b)のラマンスペクトル

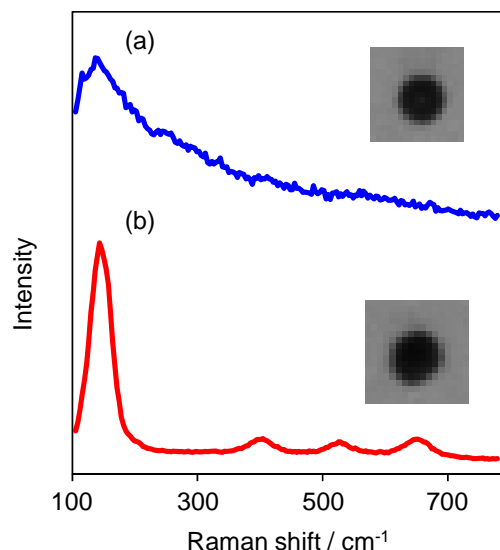


図 9 トラップした  $\text{TiCl}_4$  微粒子(a)と  $\text{CO}_2$  レーザー加熱焼成により生成した  $\text{TiO}_2$  微粒子(b)のラマンスペクトル

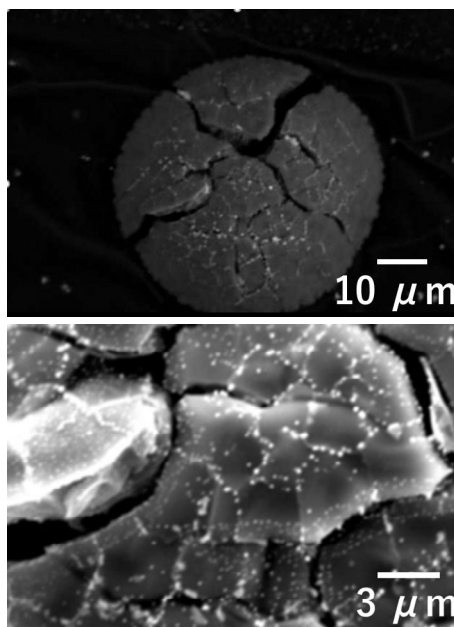


図 10  $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{TiCl}_4$  微粒子への  $\text{CO}_2$  レーザー加熱焼成により生成した金担持  $\text{TiO}_2$  微粒子の走査型電子顕微鏡による観察結果

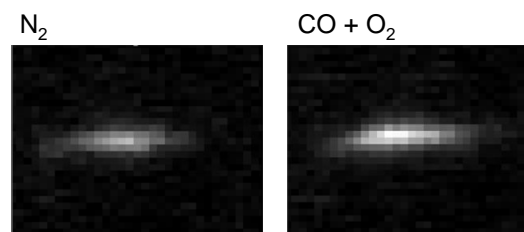


図 11 窒素または  $\text{CO} + \text{O}_2$  混合気体中の金担持  $\text{TiO}_2$  触媒微粒子に  $\text{CO}_2$  レーザー照射を照射した後のサーモグラフィカメラ画像

<引用文献>

- [1] M. Haruta et al., Chem. Lett. 1987, 405.  
[2] S. Nonose et al, Chem. Phys. Lett. 164, 427 (1989).  
[3] K. Miyajima et al, J. Phys. Chem. A.113, 485 (2009).  
[4] S. Cypes et al, Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 10, 25 (2007).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

"Development of Tandem Electrodynamic Trap Apparatus for Merging Charged Droplets and Spectroscopic Characterization of Resultant Dried Particle"

Jun-ya Kohno, Tetsu Higashiura, Takaaki Eguchi, Shumpei Miura, Masato Ogawa  
J. Phys. Chem. B 120, 7696-7703 (2016).

〔学会発表〕(計4件)

"Development of Raman spectrometer for evaluation of single particle trapped in Paul trap"

Takaaki Eguchi, Jun-ya Kohno  
2nd International Symposium on Weak Molecular Interactions, Tokyo (2015).

"タンデムトラップ - ラマン分光装置による単一微粒子の合成と同定"

江口貴昭, 小川雅人, 河野 淳也  
日本化学会第96春季年会 京都(2016)

"タンデムトラップ反応装置におけるトラップ粒子搬送機構の開発とトラップ内での2液滴混合"

小川雅人, 江口貴昭, 河野 淳也  
日本化学会第96春季年会 京都(2016)

"触媒微粒子の合成評価を目指した粒子トラップーラマン分光装置の開発"

江口貴昭, 河野 淳也  
第9回 分子科学討論会 東京(2015)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

河野 淳也 (KOHNO, Jun-ya)  
学習院大学・理学部化学科・教授  
研究者番号: 90557753